UEBER DIE ALCALOIDE DER WURZELN

VON

STYLOPHORON DIPHYLLUM

UND

CHELIDONIUM MAJUS.

EIN BEITRAG

ZUR

KENNTNISS DER PAPAVERACEEN-ALCALOIDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER UNIVERSITÄT ERLANGEN

BEHUFS

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VON

FRIEDRICH SELLE

AUS CZARNIKAU.

ERLANGEN.

1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0173

SEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

SEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET

Ueber die Alcaloide der Wurzeln von Stylophoron diphyllum u. Chelidonium majus.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Papaveraceen-Alcaloide.

Die nachstehende Arbeit, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. Schmidt ausführte, verfolgt den Zweck, über die Darstellung, Eigenschaften und Beziehungen einiger Papaveraceen-Alcaloide, speciell der aus den Wurzeln von Stylophoron diphyllum und Chelidonium majus isolirten zu berichten.

Die Alcaloide aus der Wurzel von Stylophoron diphyllum.

Stylophoron diphyllum. Syn.[1]) Meconopsis diphylla seu Chelidonium diphyllum ist eine im nördlichen Amerika in schattigen Wäldern wachsende Pflanze aus der Familie der Papaveraceen. Von den in Europa einheimischen Gliedern dieser Familie ist sie am meisten mit Chelidonium verwandt. Genus Chelidonio affine, differt imprimis habitu et stigmate.[2])

Von den Alcaloiden dieser Papaveracee war bisher wenig bekannt. E. Schmidt isolirte aus der Wurzel ein Alcaloid, welches in seiner Krystallform und seinem Verhalten

1) Decandolle, Prodromus Systematis regni vegetabilis.
2) Bentham et Hooker, genera plantarum.

eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Chelidonin zeigte.[1]) Lloyd gewann ebenfalls aus der Wurzel ein Alcaloid, welches Eykmann analysirte. Letzterer kam aber zu keinem ihn befriedigenden Resultate, da einerseits die Menge des ihm zur Verfügung gestellten Alcaloids eine zu geringe war, und dann auch die analytischen Daten der freien Base mit denen des Pt-Salzes, speciell was den Pt-Gehalt anbetrifft, nicht übereinstimmten. Eykmann sprach aber seine Ansicht dahin aus, dass das Alcaloid Chelidonin von der Formel $C^{19}H^{19}NO^5$ sei. Diese Formel steht aber in Widerspruch mit den Resultaten, welche A. Henschke[2]) in seiner ausführlichen Arbeit über das Chelidonin erhielt. A. Henschke kam durch die Analysen des Platin- und Goldsalzes, des salzsauren, salpetersauren, schwefelsauren Salzes, sowie der reinen, bei 125° getrockneten Base zu dem Schluss, dass die Formel dieses Alcaloids $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$ sei.

Auch Verfasser analysirte das lufttrockne, sowie das bei 125° getrocknete Chelidonin. Es hatte Herr Professor Dr. E. Schmidt die Güte, notorisch reines, von ihm selbst crystallisirtes Chelidonin zur Verfügung zu stellen.

Die Analyse ergab folgende Daten:

I. 0,2411 lufttrockne Substanz gaben:
0,5694 CO^2 0,122 H_2O
= 64,40% C. 5,62% H.

II. 0,2544 lufttrockne Substanz gaben:
0,6017 CO^2 0,131 H^2O
= 64,50% C. 5,72% H.

III. 0,2717 Substanz verloren bei 100°
0,0096 H_2O = 3,53% H_2O.
bis auf 125° erhitzt im Ganzen
0,0125 H_2O = 4,60% H_2O.

IV. 0,3484 Substanz gaben nach der Methode von Will und Varrentrapp
0,0918 Pt = 0,013 N = 3,73% N.

---

1) Mittheilungen aus dem Pharm. Chem. Institut der Universität Marburg.

2) Inaugural-Dissertation Erlangen.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	64,40	64,50	—	—
H	5,62	5,72	—	—
N	—	—	—	3,73
H_2O	—	—	4,60	—

Berechnet:

$C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$.

C	64,70
H	5,66
N	3,77
O	25,87
H_2O	4,85.

Von der bei 125° getrockneten Substanz wurde nur eine Analyse ausgeführt:

0,2592 der bei 125° getrockneten Substanz gaben

0,6441 CO^2 = 67,77% C.

0,128 H^2O = 5,4% H.

Berechnet:

$C^{20}H^{19}NO^5$

C 67,98

H 5,38.

Die erhaltene Kohlensäure auf lufttrockne Substanz berechnet 64,65% C.

Wie aus diesen Daten ersichtlich stimmen meine Analysen mit denen von A. Henschke überein.

Auch die s. Z. von Will[1]) ausgeführten Analysen dürften, was den C und H Gehalt anbetrifft, mit der Formel $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$ vereinbar sein.

Dieser Forscher führte drei Analysen des bei 100° getrockneten Alcaloids aus (bei welcher Temperatur es zum grössten Theil sein Krystallwasser verliert); er kam zu folgenden Resultaten:

I. 0.425 bei 100° getrockneten Alcaloids gaben

1,062 CO^2 und 0,215 H^2O.

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharmac. 35. 114.

II. 0,2585 bei 100° getrockneten Alcaloids gaben
0,643 CO^2 und 0,1315 H^2O.

III. 0,321 gaben
0,793 CO^2 und 0,162 H_2O.

Nach den Aequivalentzahlen in Procenten:

	I.	II.	III.
C	69,07	68,76	68,30
H	5,62	5,65	5,69.

Die relativen Mengen der Kohlensäure und des Wassers nach dem heut üblichen Atomgewicht berechnet liefern die Zahlen

	I.	II.	III.
C	68,14	67,83	67,37
H	5,62	5,65	5,69.

Berechnet:
$C^{20}H^{19}NO^5$
C 67,98
H 5,38.

Auch der von Will bestimmte Pt-Gehalt des Pt-Doppelsalzes dürfte für die Formel $C^{20}H^{19}NO^5$ zutreffen, denn zwischen den von ihm gefundenen Procentzahlen des Pt-Gehalts[1]) 17,42 und 17,60 und der für die obige Formel berechneten 17,45 ist kein grosser Unterschied.

Es war nun interessant, zu erfahren, ob das in der Stylophoron-Wurzel enthaltene Alcaloid Chelidonin sei, oder ein an Kohlenstoff ärmeres. Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. Schmidt trat ich dieser Frage näher.

Da das Alcaloid der Stylophoron-Wurzel im Handel nicht vorkommt, musste dasselbe aus dem Rohmaterial dargestellt werden.

Darstellung.

Die getrocknete Wurzel, von der mir 5 Ko zu Gebote standen, hatte eine hornartige Beschaffenheit und war von brauner Farbe. Die zu einem gröblichen Pulver verarbeitete

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 35, 114.

Wurzel wurde wiederholt mit H_2SO_4 haltigem Wasser ausgekocht.

Die Auszüge bildeten eine stark schleimige Flüssigkeit, welche sich schwer von der Wurzel trennen liess, da weder durch Leinwand, Flanell oder Sacktuch etwas hindurchging. Durch ein grobmaschiges Sieb gegossen resultirte ein dicker Schleim, welcher auch nach längerem Stehen nicht absetzen wollte. Durch Versuch fand ich, dass ein Zusatz von Alkohol eine grosse Menge schleimartiger Substanzen abschied. Ich dampfte daher auf den vierten Theil des Volumens ein und versetzte so lange mit Alkohol, bis nach dem Absetzen eine klare Flüssigkeit resultirte.

Der durch Filtration von der Flüssigkeit getrennte Schleim wurde noch mit H_2SO_4 haltigem Alkohol ausgekocht, und das hierdurch erhaltene Filtrat dem ersten Filtrat beigegeben. Der Versuch, dem mit NH_3 alcalisch gemachten Rückstande durch verschiedene Lösungsmittel, wie Alcohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther etc. etwas zu entziehen, war ohne Erfolg. Von der klaren Flüssigkeit destillirte ich den Alcohol ab, wobei sich harzartige Massen ausschieden, und fällte nach Beseitigung letzterer mit Ammoniak.

Der hierdurch erzeugte Niederschlag wurde nach dem Trocknen in H_2SO_4 haltigem Alcohol gelöst, wobei ein zäher, harzartiger Bodensatz zurückblieb.

Aus der alcoholischen Flüssigkeit schieden sich nach dem Erkalten Krystalle ab, die sich jedoch als schwefelsaures Kalium erwiesen. Nach Zusatz von Wasser wurde der Alkohol abdestillirt. Die mit Wasser verdünnte Lösung der Rohalkaloide wurde dann abermals mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, und gut ausgewascheu.

Nachdem derselbe lufttrocken geworden, behandelte ich ihn wiederholt mit Aether, und erhielt so ein gelb gefärbtes Liquidum, in welchem sich nach einiger Zeit warzige Abscheidungen wahrnehmen liessen. Die ätherische Lösung zeigte ausserdem eine blaue Fluorescenz, was darauf schliessen liess dass vielleicht Chelerythrin oder Sanguinarin zugegen sei.

Die mit Aether extrahirten Rohalcaloide wurden jetzt in wenig H_2SO_4 haltigem Alkohol gelöst und mit dem

mehrfachen Volumen starker Salzsäure versetzt, wodurch eine bedeutende Abscheidung eines krystallinischen Körpers veranlasst wurde.

Derselbe hatte eine dunkelbraune Farbe und war ausserdem durch harzartige Massen verunreinigt. Die Flüssigkeit wurde durch ein Asbestfilter von den Krystallen getrennt und letztere auf einem Thonteller getrocknet. Die mit Wasser stark verdünnte Flüssigkeit wurde wieder mit Ammoniak gefällt, und der Niederschlag nach dem Auflösen in möglichst wenig H_2SO_4 haltigem Wasser mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure versetzt. Auch hierdurch wurde noch eine bedeutende Menge eines krystallinischen Körpers gefällt, doch war dieser von bedeutend hellerer Farbe, als der zuerst gewonnene. Die helleren Krystalle wurden in viel Wasser durch Kochen gelöst und das Filtrat in NH_3 haltiges Wasser gegossen, wodurch ein gelblich weisser Niederschlag gewonnen wurde. Ich vermied es, Ammoniak in das heisse Filtrat zu thun, da sich bei diesem Verfahren der Niederschlag zu blasigen, nach dem Erkalten fest werdenden Massen zusammen ballte und sich in Folge dessen schlecht auswaschen liess. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen in Chloroform haltigem Alkohol gelöst, die bräunlich gefärbte Flüssigkeit mit frisch ausgeglühter Thierkohle digerirt und nach dem Filtriren der Krystallisation überlassen.

Es schieden sich gelb gefärbte Krystalle aus, welche grosse Aehnlichkeit mit dem aus Chelidonium gewonnenen Chelidonin hatten. Es wurde jetzt versucht, die Verunreinigung dadurch zu entfernen, dass in die Essigsäure-haltige Auflösung der Krystalle nach dem Versetzen mit Bleiacetatlösung H^2S eingeleitet wurde. Das Filtrat von PbS-Niederschlage wurde wieder mit Ammoniak versetzt, und der Niederschlag nach dem Trocknen in Chloroform-haltigem Alkohol aufgelöst. Aber auch nach dieser Reinigungsmethode erhielt ich immer noch schwach gelb gefärbte Krystalle. Nur durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren resultirte schliesslich die Base in gewünschter Reinheit. Die zuerst durch Versetzen der H_2SO_4 haltigen Auflösung der Rohalkaloide mit HCl erhaltenen braunen Krystalle

wurden, nachdem sie in die freie Base übergeführt waren in Alkohol gelöst, und die Lösung mit HCl Gas gesättigt. Es wurde hierdurch eine fast weisse Krystallabscheidung erzielt.

Nach mehrmaliger Behandlung der alkoholischen Lösung der freien Base mit HCl Gas resultirte ein weisses HCl Salz.

Den Schmelzpunkt der freien Base fand ich nach dem Trocknen bei 100° bei 135°, ein Werth, den auch E. Schmidt und Eykmann für das Stylophorin benannte Alkaloid fanden.

Zur Charakterisirung anlysirte ich die freie Base, sowie das Platin-, Gold-, HCl- und HNO_3-Salz, und führte ausserdem noch Alkaloid-Reactionen aus. Gegen Alkaloid-Reagentien zeigte das Stylophorin folgendes Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Wismuthjodidjodkalium	=	weisse	Fällung
Quecksilberjodidjodkalium	=	„	„
Phosphormolybdänsäure	=	„	„
Gerbsäure	=	„	„
Jodjodkalium	=	gelbbraune	„
Kaliumkadmiumjodid	=	weisse	„
Phosphorwolframsäure	=	„	„
Pikrinsäure	=	gelbe	„
Platinchlorid	=	gelbweisse	„
Goldchlorid	=	orangerothe	„
Quecksilberchlorid	=	erst Trübung, dann flockiger Niederschlag	
Bleiessig	=	weisse Fällung	
Chromsaures Kalium	=	gelber Niederschlag	
Bromwasser	=	gelbe Fällung.	

Das Alkaloid in Substanz zeigte nachstehende Reactionen:

Concentrirte Schwefels.	=	gelb, braun, kirschroth, violett
Froehde's Reagens	=	dunkelgrün, blaugrün
Erdmann's Reagens	=	grün längere Zeit, vom Rande her gelb werdend

$H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ = grasgrün, blaugrün, schmutzig grün

Vanadinschwefelsäure = hellgrün, dunkelgrün, blaugrün, schmutzig grün

Concentr. Salpetersäure = gelb.

Die Farbenreactionen wurden hier, wie auch bei den später beschriebenen Alkaloiden, in der Weise ausgeführt, dass eine Spur des zu einem feinen Pulver verriebenen Alkaloids mit 2 Tropfen des betreffenden Reagens auf einem Uhrglase zusammengebracht wurden. Unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe wurden dann die Farbenerscheinungen resp. -veränderungen notirt. Wendet man ganze Krystalle an, oder unterlässt das Umrühren, so kommt man zu wesentlich anderen Resultaten. Obige Reactionen wurden mit dem Chelidonin sowie dem Stylophorin zu gleicher Zeit angestellt, und bei beiden Basen waren die Ergebnisse vollständig dieselben. Zu bemerken ist noch, dass ich entgegen der Angabe von A. Henschke[1]), Brom wirke auf Chelidonin nicht ein, gefunden habe, dass wenn man zu der in HCl oder $C^2H^1O^2$ bewirkten Lösung nach dem Erkalten Bromwasser giebt, ein schön gelber Niederschlag erhalten wird.

Es liefert also auch das Chelidonin wie viele andere Alkaloide mit Brom Substitutions- bezüglich Additionsprodukte.

Der ätherische Auszug der Rohalkaloide wurde auf dem Wasserbade vom Aether befreit. Die zurückbleibende, harzartige Masse, welche von hellen Partikelchen durchsetzt war, löste sich beim Digeriren mit einer geringen Menge HCl nur theilweis mit rother Farbe unter Zurücklassung eines bräunlichen Harzes. Aus dem Filtrat schieden sich nach dem Erkalten weissliche Krystalle ab, welche von der intensiv roth gefärbten Flüssigkeit getrennt wurden. Die Krystalle zusammen mit dem vom HCl nicht Gelösten wurden unter Zusatz von etwas Salzsäure durch Kochen in viel Wasser gelöst, und nach dem Versetzen mit Ammoniak die sich abscheidenden Flocken auf einem Filter gesammelt.

1) Inaugural-Dissert. Erlangen.

Nach dem Trocknen in Chloroform-haltigem Alkohol gelöst, schieden aus dieser Flüssigkeit Krystalle aus, welche nicht einheitlich waren. Es waren neben dem Stylophorin, erkennbar durch seinen Schmelzpunkt und die Krystallform, noch nadlige Krystalle vorhanden. Letztere wurden mechanisch von dem Stylophorin getrennt, und aus Essigäther umkrystallisirt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit schieden sich fast farblose, nadlige Krystalle aus, welche nach Entfernung der Mutterlauge gesammelt wurden. Da die Menge dieser Krystalle eine zu geringe war, um dieselben elementar-analytisch zu untersuchen, musste ich mich damit begnügen, das Verhalten gegen Alcaloid-Reagentien und einige Säuren zu bestimmen, sowie den Schmelzpunkt zu erfahren. Letzterer liegt bei 193—195° und tritt hierbei Zersetzung ein. In verdünnter Salzäure ist das Alkaloid selbst bei starkem Kochen nahezu unlöslich. Verdünnte Schwefelsäure löst es schwer, aus der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz in Nadeln aus. Das Verhalten gegen allgemeine Alcaloid-Reagentien musste daher in essigsaurer Lösung untersucht werden; dasselbe war, wie folgt:

1. Wismuthjodidjodkalium = rothgelbe Fällung
2. Gerbsäure = keine „
3. Phosphorwolframsäure = weisse „

Kaliumkadmiumjodid = „ „
Phosphormolybdänsäure = weissgelbe „
Quecksilberjodidjodkalium = weisse, käsige Fällung
Kaliumchromat = gelbe Fällung
Bromwasser = gelbe Trübung, dann gelbe, käsige Flocken.

Ein Gemisch der Auflösungen von Eisenchlorid und Ferricyankalium wurde nicht reducirt, nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit grün. Mit concentr. Schwefelsäure wurde das Alkaloid vorübergehend gelb, blassgrün, schwach violett, zuletzt braun.

Salpetersäure rief nur eine Gelbfärbung hervor, die sich nicht veränderte.

Froehde'sches Reagens: gelb, grün, blaugrün, Intensivblau, blaugrün lange Zeit.

Erdmann'sches Reagens: Gelb, prächtig grün, vom Rande her vorübergehend blau, dann schmutzig grün.

Vanadin-Schwefelsäure: grün, blaugrün, sehr schön blau lange Zeit, dunkel blaugrün.

Der durch Kaliumchromat in der Alcaloid-Lösung erzeugte Niederschlag zeigte nach dem Auswaschen gegen concentr. Schwefelsäure folgendes Verhalten:

Es wurde sofort eine schön grüne Färbung hervorgerufen, welche später in braun überging.

Die intensiv roth gefärbte Flüssigkeit, welche die in Salzsäure leicht löslichen Körper des ätherischen Auszuges der Rohalkaloide enthalten konnte, wurde mit Ammoniak versetzt.

Der entstandene Niederschlag bildete nach dem Auswaschen und Trocknen eine braun gefärbte Masse. Nach dem Zerreiben wurde dieselbe einer Extraction vermittelst Aether im Soxhlet'schen Apparat unterworfen; es löste sich nur ein Theil, die ätherische Flüssigkeit fluorescirte blau. Nach dem Einleiten von trocknem HCl Gas in dieselbe schieden sich rothe krystallinische Körper aus, die sich aber nach einiger Zeit als ölige, intensiv roth gefärbte Flüssigkeit absetzten. Diese wurde von dem gelb gefärbten Aether getrennt, und nach Zusatz von etwas Wasser mit Ammoniak versetzt. Der sich sofort absetzende, grau gefärbte Niederschlag erwies sich nach dem Auswaschen und Trocknen so gering, dass ich auch bei diesem Körper von einer elementar-analytischen Untersuchung abstehen musste. Es scheint jedenfalls ein Chelerythrin- oder Sanguinarin-artiger Körper zu sein, wofür die Fluorescenz der ätherischen Lösung der freien Base, sowie die rothe Färbung der Salze dieses Alkaloids spricht. Das Vorkommen eines ähnlichen, vielleicht auch identischen Alkaloids scheint in allen den Papaveraceen bedingt zu sein, welche einen roth oder gelb gefärbten Milchsaft haben. Sanguinaria canadensis, Stylophorum diphyllum, Chelidonium majus, Glaucium luteum liefern ein mit Säuren rothe Salze bildendes Alkaloid, so dass die rothe Farbe des Milchsaftes dieser Pflanzen nicht einem Farbstoff, sondern vielleicht der Eigenthümlich-

keit gewisser Alkaloide, mit Säuren roth gefärbte Salze zu bilden, zuzuschreiben wäre.

In wieweit diese Körper identisch oder nahe verwandt sind, ist bis jetzt mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen, denn erstens ist die Menge dieser Alkaloide in den betreffenden Pflanzen eine sehr geringe, zweitens liegt die Hauptschwierigkeit, z. B. das Chelerythrin zu isoliren, darin, dass dasselbe trotz des von Naschold vorgeschlagenen Verfahrens für Sanguinarin, und wiederholten Umkrystallisirens des so gewonnenen HCl Salzes noch kein einheitliches Produkt liefert: denn das aus Wasser umkrystallisirte Salz zeigte dunkelroth und heller gefärbte Krystalle. Ob diese Verschiedenheit der Färbung auf die Bildung von Salzen verschiedenen Wassergehalts oder auf die Eigenthümlichkeit mit Säuren basische oder neutrale Verbindungen zu bilden, zurückzuführen ist, muss ich leider unbeantwortet lassen, denn die Menge des aus 30 Ko frischer Chelidonium-Wurzel von mir hergestellten Alkaloids war ebenfalls so gering, dass dieselbe sich keiner eingehenden Untersuchung unterziehen liess. Ich habe nur den Gold- und Platingehalt der betreffenden Doppelsalze bestimmen können, und kam zu folgenden Resultaten:

I. 0,1527 gr des Platin-Doppelsalzes verloren bei 100° 0,0205 H_2O = 13,42 % H_2O.

II. 0,1322 des bei 100° getrockneten Platin-Doppelsalzes gaben 0.0282 Pt = 21,33 % Pt = 18,46 % auf lufttrockne Substanz berechnet.

Schiel[1]) fand auf lufttrockne Substanz berechnet

1.	18,66
II.	21,66
III.	17,35

A. Henschke[2]) fand für das bei 100° getrocknete Platinsalz 18,5 % und 18,32 %.

Das Goldsalz gab folgende Resultate:

I. 0,1153 der lufttrocknen Substanz verloren 0,0072 H_2O = 6,24 % H_2O.

1) Annal. d. Chem. u. Pharmac.

2) Inaugural-Dissertat. Erlangen.

II. 0,1081 der bei 100° getrockneten Substanz gaben
0,0356 Au = 32,93 % Au.

Das aus der Stylophoron-Wurzel gewonnene Chelerythrin-artige Alcaloid zeigte folgende Reactionen:

Concentrirte Schwefelsäure: wurde zuerst gelb gefärbt, dann grünlich, zuletzt rothbraun.

Concentrirte Salpetersäure rief zuerst eine blutrothe, dann gelbrothe Färbung hervor.

Froede'sches Reagens veranlasste zuerst eine intensiv mosgrüne, dann vom Rande her gelbe, schliesslich braune Farbenerscheinungen.

Vanadin-Schwefelsäure gab schmutzig grüne, dann blaugrüne, braune, vom Rande her rothgelbe Färbung.

Erdmann'sches Reagens färbte gelb, olivengrün, schliesslich braun. Gegen die allgemeinen Alcaloid-Reagentien war das Verhalten der in Salzsäure bewirkten Auflösung wie folgt:

Lösung 1 : 100

Quecksilberchlorid: rothgelbe Fällung
Phosphorwolframsäure: rothe „
Gerbsäure: rothgelbe Fällung, welche sich aber im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löste.
Kaliumkadmiumjodid: rothgelbe Fällung.
Eisenchlorid rief keine Fällung hervor.

Ein Gemisch von *Eisenchlorid-* und *Ferricyankalium*-Auflösung veranlasste sofort einen blauen Niederschlag, wurde also reducirt.

Wismuthjodidjodkalium: rothgelbe Fällung.
Quecksilberjodidjodkalium: „ „
Phosphormolybdänsäure; „ „
Chlorkalklösung rief keine Fällung hervor.
Bromwasser: rothgelbe Fällung.

Das auf die oben beschriebene Weise rein dargestellte Stylophorin lieferte bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

0,1735 der lufttrocknen Substanz verloren bei 125° bis zum constanten Gewicht getrocknet
0,0082 Wasser = 4,72 % Wasser.

Gefunden: 4,72 % H^2O Berechnet für
H^2O = 4,85 % $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$

I. 0,1842 der lufttrocknen Substanz gaben 0,4348 Kohlensäure und 0,859 Wasser = 64,37 % Kohlenstoff und 5,18 % Wasserstoff.

II. 0,4654 der lufttrocknen Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,119 Platin = 0,01687 Stickstoff = 3,62 % Stickstoff

Gefunden:	
C	64,37
H	5,18
N	3,62

Berechet auf $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$

C =	64,70
H =	5,66
N =	3,77

III. 0,16,72 der bei 125° getrockneten gaben 0,4156 Kohlensäure und 0,838 Wasser = 67,79 % Kohlenstoff und 5,56 % Wasserstoff.

Berechnet auf $C^{20}H^{19}NO^5$:
C = 67,98 % H = 5,38 %

Die gefundenen Werthe dürften mit den für die Formel $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$ berechneten Procentzahlen wohl vereinbar sein.

Stylophorin Goldchlorid.

$C^{26}H^{19}NO^5HCl\ AuCl^3$

Salzsaures Stylophorin wurde in heissem Wasser gelöst, mit wenigen Tropfen Salzsäure angesäuert, und mit Goldchloridauflösung im Ueberschuss versetzt. Es fiel ein orangeroth gefärbter, flockiger Niederschlag. Nach dem Auswaschen und Trocknen erwies sich derselbe löslich in Alkohol. Die gesammte Menge wurde daher in Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich dunkelrothe, zu

Büscheln vereinigte, nadelförmige Krystalle aus. Bei 100° getrocknet verloren dieselben kein Krystallwasser.

I. 0,2236 des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0635 Au = 28,39% Au.

II. 0,1706 Substanz gaben 0,1423 AgCl = 0,035 Cl = 20,51 Cl.

III. 0,2236 Substanz gaben nach dem Verbrennen 0,2844 CO_2 = 34,68% C. und 0,0629 H_2O = 3,12% H.

IV. 0,1831 Substanz gaben nach dem Verbrennen 0,2300 CO_2 = 34,28% C. und 0,0521 H_2O = 3,16% H.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	34,68	34,28	—	—
H	3,12	3,16	—	—
Cl	—	—	20,51	—
Au	—	—	—	28,39.

Berechnet:

$C^{20}H^{19}NO^5HCl\,.\,AuCl^3$.

C	34,64
H	2,88
Cl	20,49
Au	28,39.

Stylophorin Platinchlorid.

$[C^{20}H^{19}NO^5HCl]^2\,PtCl^4 + 2H^2O$.

Dieses Salz wurde analog dem Goldsalz durch Fällen der heissen Lösung des HCl-Salzes mit überschüssigem Platinchlorid bewirkt. Der entstandene Niederschlag war von gelblich weisser Farbe. Aus Alkohol war dieses Salz nicht crystallisirt zu erhalten.

I. 0,2361 des lufttrocknen Salzes verloren 0,0087 H_2O = 3,68% H_2O.

Berechnet für:

$C^{20}H^{19}NO^5HCl]^2\ PtCl^4 + 2H^2O\ \ H^2O = 3{,}10.$

II. 0,2274 des 100° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0394 Pt = 17,32 % Pt.

III. 0,1557 des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale

0,2442 CO^2 = 42,74 C und
0,0551 H_2O = 3,93 % H.

Gefunden:
C 42,77 %
H 3,93 %
Pt 17,32 %.

Berechnet:
$(C^{20}H^{19}NO^5HCl]^2\ PtCl^4$.
C 43,03 %
H 3,60 %
Pt 17,45 %.

Salzsaures Stylophorin.

Dieses Salz wurde gewonnen durch Einleiten von HCl Gas in die alkoholische Auflösung der freien Base und Umkrystallisiren des Niederschlages aus heissem Wasser. Es bildet bei langsamer Abkühlung des Lösungsmittels feste, würflige Krystalle, welche in Wasser schwer löslich sind. Bei 100° getrocknet verliert dasselbe kein Wasser.

I. 0,1863 Substanz gaben
0,0671 AgCl = 0,0170 HCl = 9,12 % HCl.

II. 0,3627 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,8139 CO^2 = 61,20 % C. und 0,1779 H^2O = 5,44 % H.

Gefunden in Procenten:
C 61,20
H 5,44
HCl 9,12.

Es mag hier zur besseren Uebersicht eine Zusammenstellung des von Will [1]) Eykmann [2]), A. Henschke [3]) für das Chelidonin ermittelten Werthe, sowie der vom Verfasser für das Chelidonin und Stylophorin erzielten Resultate folgen:

Will	Eykmann	A. Henschke	Verfasser		Berechnet	Berechnet
			Lufttrockene Substanz.			
			Chelidon.	Stylophor.	$C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$	$C^{19}H^{19}NO^5 + H_2O$
	Im Mittel		Im Mittel			
C	C 63,36	—	64,45	64,37	C 64,70	C 63,84
H	H 5,68	—	5,18	5,18	H 5,66	H 5,32
N	N 4,09 [3,88; 3,91]	—	3,75	3,62	N 3,77	N 3,92
		Getrocknete Substanz.				
100°		125°	125°	125°	$C^{20}H^{19}NO^5$	$C^{19}H^{19}NO^5$
		Im Mittel:				
C 68,14; 67,83; 67,37		67,79	67,77	67,79	67,98	65.80
H 5,62; 5,65; 5,69		5,48	5,40	5,56	5,38	5,57
N 12?		3,85				4,10
H_2O 4;8		4,80	4,60			5,01
		Platin-Doppelsalz bei 100° $(C^{20}H^{19}NO^5HCl)^2\,PtCl^4$.				
		Im Mittel:				
Pt 17,4, 17,6	17,48	17,48		17,32	17.45	17,81
C „	„	42.87		42,77	43,03	41,77
H „	„	4,04		3,93	3,60	3,66
N „	„	2,48			2,42	2,56
H_2O „	3,60	4,11		3,83	3,10	3,24

Gold-Doppelsalz, crystallisirt.

Verliert bei 100° kein Wasser $C^{20}H^{19}NO^5HClAuCl^3$.

	Im Mittel:			
C	34,40	34,48	34,64	33,49
H	3,01	3,14	2,88	2,93
Cl	20,35	20,51	20,49	20,86
Au	28,21	28,39	28,39	28,89

Salzsaures Salz $C^{20}H^{19}NO^5HCl$.

	Im Mittel:			
C	61,46	61,20	61,61	60,37
H	5,25	5,44	5,13	5,29
HCl	9,12	9,12	9,37	9,66

Salpetersaures Salz $C^{21}H^{19}NO^5HNO^3$.

	Im Mittel			
C	57,69	57,68	57,69	56,43
H	4,80	5,10	4,80	4,95

1) Annalen der Chemie und Pharmacie.

2) Tokio Daigaku.

3) Inaugural-Dissertation. (Erlangen.) Zeitschrift f. Naturw. 1887, Bd. LX S. 103.

Berechnet für:
$C^{20}H^{19}NO^5HCl$.
C 61,61
H 5,13
HCl 9,37.

Salpetersaures Stylophorin.

Das Nitrat wurde dargestellt durch Auflösen des Alkaloids in heissem Alkohol und Versetzen der alkoholischen Lösung mit verdünnter Salpetersäure bis zur sauren Reaction. Die gewonnenen Krystalle verloren bei 100° getrocknet nichts an Gewicht. Eine Elementaranalyse ergab für C und H folgende Resultate:

0,1762 gr. gaben 0,3727 CO^2 und 0,081 H^2O =
57,68% C. und 5,10% H.

Berechnet für:
$C^{20}H^{19}NO^5HNO^3$.
C = 57,69%
H = 4,80%.

(Hierher gehört Tabelle Seite 16 u. 17.)

Wie hieraus erhellt, ist die Identität des Stylophorin mit dem Chelidonin nachgewiesen. Herr Prof. Dr. Luedecke, welcher die Güte hatte, die Krystalle des Stylophorin zu messen, theilt darüber Folgendes mit:

Das Stylophorin stimmt mit dem früher gemessenen Chelidonin in den Winkeln, in der Säulenform und der Zone p : c, also Säule zur Pyramide zur Basis vollkommen überein.

	Chelidonin gemessen:	Chelidonin berechnet:	Stylophorin gemessen:
$\bar{1}10 : \bar{1}11$	$= 31^0\ 34'$	$31^0\ 31{,}5'$	$31^0\ 31{,}5'$
$\bar{1}11 : 001$	$= 60^0\ 58'$	—	$60^0\ 21'$
	"	"	$60^0\ 38'$
$001 : 1\bar{1}0$	$= 87^0\ 12'$	$87^0\ 30{,}5'$	$87^0\ 49'$

In 001 liegen die Auslöschungen der monosymmetrischen Symmetrie entsprechend, diagonal.

A. Henschke[1]) fand, dass das Chelidonin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung das gleiche Verhalten wie Morphin zeigt, indem dabei Kohlensäure, Oxalsäure, Methylamin und Ammoniak gebildet wird. Hierdurch veranlasst versuchte ich, ob das Chelidonin durch Behandeln mit Salzsäure vielleicht ein ähnliches Zersetzungsprodukt liefert, wie das Morphin. Zu diesem Zweck wurden einige Gramm krystallisirten Chelidonins mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre drei Stunden auf 150° erhitzt. Es scheint jedoch hierdurch eine nahezu vollständige Zerstörung veranlasst zu werden, denn der Inhalt der Röhre bestand aus einer schwarzen, kohligen Masse, der durch verschiedene Lösungsmittel nichts entzogen werden konnte, auch lieferte die Salzsäure nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Ammoniak nur noch einen geringen Niederschlag. Beim Erhitzen des Chelidonins mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° wurde letzteres nicht ganz gelöst. Die Salzsäure hatte eine grüne Farbe angenommen, die aber nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser unter Bildung eines geringen, braunen Bodensatzes nach einiger Zeit verschwand. Das Volumen der nicht in Lösung gegangenen Krystalle hatte sich vergrössert, dieselben wurden in viel Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, durch Kochen gelöst, und die Lösung mit Ammoniak behandelt. Nach Auflösung des getrockneten Niederschlages in chloroformhaltigem Alkohol und Verdunsten der Flüssigkeit schieden sich nur Chelidonin-Krystalle aus, erkennbar durch Form und Schmelzpunkt. Unter letzteren Bedingungen scheint somit das

1) Inaugural-Dissertat. Erlangen.

Chelidonin durch Salzsäure nicht zersetzt zu werden. Wenn auch dieser Versuch nicht den erhofften Erfolg hatte, so scheinen doch die physiologischen Eigenschaften, welche Herr Prof. Dr. Hans Meyer festzustellen die Liebenswürdigkeit hatte, auf eine Verwandtschaft des Chelidonins mit dem Morphin hinzudeuten. Das Ergebniss der physiologischen Untersuchung war folgendes:

Chelidoninum sulfuricum in 5-proc. Lösung verwandt bewirkt in Dosen von einigen Centigrammen an Fröschen centrale Lähmung, die sich anfangs in schlaffen, schlecht coordinirten Bewegungen, schliesslich in völliger Unfähigkeit zu spontaner Bewegung äussert. Die Erregbarkeit der motorischen Muskeln bleibt dagegen intact. Die Reaction gegen chemische, später auch gegen taktile Reize nimmt erheblich ab, um schliesslich ganz zu schwinden.

In diesem Zustande liegen die Thiere vollkommen gelähmt und reactionslos da, nur die Thätigkeit des Herzens und der Respiration dauert einstweilen fort. Bei Säugethieren kommt es nach Application von 4—6 Centigram ebenfalls zu grosser Unsicherheit der Bewegungen, sowie zu einer Art Narkose: die Empfindlichkeit ist stark vermindert, Nadelstiche, Kniffe, Schnitte werden nicht beantwortet, auch lässt sich das vergiftete Thier ohne Widerstand in unnatürliche Lage bringen und verharrt in derselben längere Zeit; dabei scheint die Reflexfunction des Rückenmarks erhalten zu sein:

Stärkere taktile Reize rufen in gewohnter Weise Reflexbewegungen hervor. Der ganze Zustand gleicht in vieler Beziehung der Morphin-Narkose; auch die Herzthätigkeit scheint in ähnlicher Weise beeinflusst zu werden. Die Zahl der Pulse nimmt erheblich ab, besonders stark bei Fröschen und Kaninchen; bei Katzen in viel geringerem Grade. An Menschen konnten entscheidende Versuche noch nicht angestellt werden. Ausser den centralen Lähmungserscheinungen bewirkt das Chelidonin aber auch eine Lähmung der peripheren sensiblen Nervenapparate. Taucht man ein Bein eines Frosches in 5-procentige Chelidonin-Lösung, so wird dasselne vollkommen insensibel, während die motorische Erregbarkeit normal bleibt.

Werden einige Tropfen der Lösung in den Bindehautsack am Auge eines Kaninchens oder Meerschweinchens injicirt, so wird nach einigen Minuten die Cornea für Stiche, oberflächliche Schnitte und dergleichen unempfindlich. Auch beim Menschen tritt ohne vorangehende Reizung eine allerdings nur geringe Abstumpfung der Corneal-Empfindlichkeit ein. Vollständige Anästhesirung zum Zwecke schmerzfreier Operationen lässt sich jedoch mit Chelidonin nicht erzielen.

Schliesslich wurde noch das Verhalten der Base gegen Jodwasserstoff untersucht.

Nach der von Zeisel angegebenen Methode im Glycerin-Bade mit Jodwasserstoff erhitzt wurde kein Jodmethyl gebildet. Die vorgelegte alkoholische Silbernitratlösung wurde kaum merklich getrübt. Die Base enthält somit keine Methoxyl-Gruppe. Es würde dies Verhalten der Vermuthung von A. Henschke[1]) wiedersprechen, nach welcher das Chelidonin als ein Methoxyl-Chelerythrin aufzufassen wäre, obgleich sich zwar die Molecular-Formel des Chelidonins $C^{20}H^{19}NO^5$ durch einen Mehrgehalt einer CH^3 und OH-Gruppe von der von Schiel[1]) für das Chelerythrin aufgestellten Formel $C^{19}H^{17}NO^4$ unterscheidet.

Die Alkaloide aus Chelidonium majus.

Von den Alkaloiden aus Chelidonium majus waren bisher nur zwei bekannt: das Chelidonin und das Chelerythrin. Es sind dies jedoch nicht die einzigen darin vorkommenden Basen.

E. Schmidt[2]) giebt bereits hierüber an, dass ihm von der Firma Merck-Darmstadt nicht weniger als drei neue Alkaloide, welche bei dem Fabrikbetriebe aus dieser Pflanze isolirt werden, zugegangen wären. Die Untersuchung der nur in relativ kleinen Mengen vorliegenden Basen sei aber noch zu keinem befriedigenden Abschluss gediehen, doch

---

1) Inaugural-Dissertat. Erlangen.

2) Mittheilungen aus dem pharm. chem. Institut der Universität Marburg.

sei von ihm durch den Schmelzpunkt, das Aeussere, die Löslichkeitsverhältnisse und manche andere Merkmale eine Verschiedenheit jener Basen von dem Chelidonin und Chelerythrin constatirt worden. Herr Prof. Dr. E. Schmidt hatte die grosse Güte mir grössere Mengen des ihm inzwischen durch das freundliche Entgegenkommmen des Herrn E. Merck-Darmstadt zur Verfügung gestellten Alkaloide zu weiteren Untersuchungen zu übergeben, wofür meinen verbindlichsten Dank an dieser Stelle auszusprechen ich nicht unterlassen will.

Da bei der bis jetzt üblichen Darstellungsweise der Chelidonium Basen nach Probst nur das Chelidonin und Chelerythrin isolirt werden konnte, war es von grossem Interesse, zu erfahren, auf welche Weise die 3 neuen Alkaloide gewonnen werden. Herr E. Merck theilt, so viel ihm darüber noch in Erinnerung, folgendes mit:

Das Gemenge der rohen Alkaloide (wie man es aus dem alkalisch gemachten Extract der Chelidonium-Wurzel durch Ausschütteln mit Aether erhält) wird in Alkohol gelöst, und die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, wodurch das Chelidonin, dessen salzsaures Salz in Weingeist sehr schwer löslich ist, grösstentheils abgeschieden wird. In der Lauge befinden sich die leichtlöslichen salzsauren Salze der übrigen Alkaloide. Diese werden wieder in die reinen Basen übergeführt, und letztere in Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt zuerst Alkaloid No. III, später das in viel geringerer Menge darin enthaltene Alkaloid No. V aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren werden diese bis zu einem gewissen Grade gereinigt. In der Weingeistlauge, welche beim Umkrystallisiren der Alkaloide III und V hinterbleibt, sind natürlich neben geringen Mengen von Chelidonin und der Basen III und V) die Alkaloide II und IV enthalten. Die Trennung letzterer geschah, wenn auch in unvollkommener Weise durch fractionirte Ausschüttelung der Aether-Lösung derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Alkaloid No. IV ist eine schwache Base und vorzugsweise in den letzten Schüttel-Fraktionen enthalten. Durch Wiederholung dieser Operation und Beseitigung der mittleren Fractionen erhielt ich,

wenn auch unter ziemlichem Verlust der Körper No. IV. einigermassen rein.

Alkaloid No. II enthält jedoch von sämmtlichen anderen Basen geringe Mengen.

Was die Benennung der Alkaloide anbetrifft, so ist No. I Chelidonin, No. IV Chelerythrin während No. II, III, V die neuen Basen vorstellen.

Alkaloid III.

β Homochelidonin.

Es bestand dieses Alkaloid in der mir übermittelten Gestalt aus einem amorphen, gelblich weissen Pulver, welches sich als sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Essigäther, schwerer in Alkohol und Aether erwies. Die gesammte Menge des Alkaloids wurde behufs weiterer Reinigung zunächst in Essigäther gelöst; nach dem Filtriren und freiwilligen Verdunstenlassen der schwach gelb gefärbten Lösung schieden sich fast farblose Krystalle aus, welche abermals aus Essigäther umkrystallisirt sich in farblose, flache zu Gruppen vereinigte Nadeln von durchaus einheitlicher Natur überführen liessen. Aus der ersten Mutterlauge wurden noch weitere Krystallmengen gewonnen, doch waren diese nicht mehr einheitlich, sondern von einem Körper begleitet, welcher die Form warziger, halbkugelförmiger Gebilde zeigte, die gewöhnlich in der Mitte mit einer kleinen Vertiefung versehen waren. Durch fractionirte Krystallisation liessen sich diese Körper nicht trennen. Ich untersuchte daher die Löslichkeitsverhältnisse derselben und fand, dass das warzige Alkaloid ein in Salzsäure schwer lösliches krystallisirbares Salz gab, während das Alkaloid III von dieser Säure sehr leicht gelöst wurde und in Folge dessen in der Mutterlauge verblieb. Ich löste daher das Gemisch beider Basen in Salzsäure, und trennte das salzsaure Salz des warzigen Körpers, welches in krustenförmigen Abscheidungen den Boden des Gefässes überzog, durch Filtration und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure von der Mutterlauge. Nach dem Versetzen der Mutterlauge mit Ammoniak fiel mir auf, dass sich

nur ein verhältnissmässig geringer Niederschlag bildete. Ich löste daher eine Probe des reinen Alkaloid III in salzsäurehaltigem Wasser und setzte Ammoniak hinzu, bemerkte aber, dass zwar vorübergehend eine Trübung eintrat, jedoch kein Niederschlag sich bildete. Hiernach wird also das Alkaloid III aus seinen Lösungen durch Ammoniak nicht gefällt, und zwar ist dies besonders dann der Fall, wenn die Lösung des Alkaloids stark sauer ist, sich infolge dessen beim Uebersättigen mit Ammoniak verhältnissmässig grosse Mengen von Ammoniak-Salzen bilden, welche die Fällung durch Ammoniak zu verhindern scheinen. Eine Probe des warzigen Alkaloids in derselben Weise behandelt, gab einen bedeutenden Niederschlag. Es ist hierdurch ein zweiter Weg gefunden, um diese beiden Alkaloide von einander zu trennen. Da in der ammoniakalischen Mutterlauge noch verhältnissmässig grosse Mengen des Alkaloid III vorhanden sein mussten, so schüttelte ich, um dies zu gewinnen einen Theil dieser ammoniakalischen Flüssigkeit in einem Scheidetrichter mit Aether aus; es hatte der Aether in der That einen Körper aufgenommen, denn in der über der ammoniakalischen Flüssigkeit stehenden Aether-Schicht bildeten sich feine nadelförmige Krystalle. Es machte sich hierbei der Uebelstand bemerkbar, dass sich die Krystalle schlecht von dem Gemisch der Flüssigkeiten trennen liessen; ich zog es daher vor, die gesammte übrige Menge der ammoniakalischen Flüssigkeit im Scheidetrichter mit Chloroform auszuschütteln. Das von der wässrigen Flüssigkeit getrennte Chloroform wurde nach dem Abdestilliren zu abermaliger Ausschüttelung benutzt. Die Destillations-Rückstände bestanden aus einer harzartigen, gelben Masse, welche in Essigäther gelöst, jedoch schwach gelb gefärbte Krystalle des Alkaloid III lieferten, die durch wiederholte Umkrystallisation aus Essigäther leicht gereinigt werden konnten. Das salzsaure Salz des warzigen Körpers zerlegte ich nach dem Auflösen in viel heissem Wasser durch Ammoniak. Den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag versuchte ich aus chloroformhaltigem Alkohol umzukrystallisiren; aber auch aus diesem Lösungsmittel schied sich das Alkaloid nur in halbkugel-

förmigen Warzen aus. In derartig gereinigtem Zustande löst es sich auch schwer in Essigäther, während es im Verein mit Alkaloid III von demselben verhältnissmässig leicht gelöst wurde. Ich werde später auf dieses Alkaloid zurückkommen.

Das auf oben beschriebene Weise rein dargestellte Alkaloid III stellte ein völlig weisses, grob krystallinisches Pulver dar, welches scharf bei 155° schmolz. Gegen Alkaloidreagentien zeigte es folgendes Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Quecksilberchlorid	= weisse	Fällung
Phospho-Wolframsäure	= „	„
Gerbsäure	= keine	„
Kaliumkadmiumjodid	= weisse	„
Bismutjodidjodkalium	= rothgelbe	„
Quecksilberjodidjodkalium	= gelblichweisse	„
Phospho-Molybdänsäure	= „	„
Bromwasser	= gelbe	„

Das Alkaloid in Substanz zeigte folgende Reactionen:

Concentr. Schwefelsäure	= färbt sich sofort schön violett.
Froehde's Reagens	= ruft vorübergehend gelbe, violette grüne Färbung hervor, sodann wird die Flüssigkeit schön blau, vom Rande her die ganze Masse durchziehend; diese Farbe ist sehr beständig. Dann blaugrün, allmählig intensiv moosgrün; letztere Färbung auch sehr beständig.
Erdmann's Reagens	= färbt gelblich, rasch in schön violett übergehend; auch diese Farbe ist sehr beständig. Dann blauviolett, schliesslich schmutzig violett.
Concentr. Salpetersäure	= färbt gelb.
Vanidin-Schwefelsäure	= ruft gelbe vorübergehend violett, schmutziggrün, blau-violette Färbung hervor; doch folgen diese Veränderungen

sehr schnell, um einer intensiv blauen Färbung Platz zu machen, die sehr lange Zeit andauert, später aber in blaugrün und reingrün übergeht.

Eisenchlorid = wird nicht gefärbt.

Ein Gemisch von Eisenchlorid und Ferricyankalium wird nach längerer Zeit grün gefärbt.

Das Alkaloid ist leicht löslich in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure.

Bei 100° getrocknet verliert es kein Wasser.

Die Analyse der freien Base gab folgende Resultate:

I. 0,1853 lufttrockne Substanz gaben
0,4651 CO^2 = 68,45% C. und 0,0951 H_2O = 5,7% H.

II. 0,1887 lufttrockne Substanz gaben
0,4729 Kohlensäure = 68,34% Kohlenstoff
und 0,1037 Wasser = 6,10% Wasserstoff.

III. 0,1629 Substanz gaben
0,4083 Kohlensäure = 68,35% Kohlenstoff
und 0,0883 Wasser = 6,02% Wasserstoff.

IV. 0,1587 der lufttrocknen Substanz lieferten nach der Methode von Kjeldahl 0,00616 Stickstoff
[4,4 ccm $\frac{1}{10}$ HCl; Indictor Rosolsäure] = 3,88% Stickstoff.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	68,45	68,34	68,35	—
H	5,70	6,10	6,02	—
N	—	—	—	3,88
O	21,80	—	—	—

Berechnet:

$C^{21}H^{21}NO^5$.

C	68,66
H	5,72
N	3,81
O	21,79.

β Homochelidonin Platinchlorid.

Beim Versetzen der Auflösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser mit Platinchlorid im Ueberschuss wird ein weissgelber Niederschlag erhalten. Nach dem Auswaschen mit stark verdünnter Platinchloridlösung und Absaugen der überschüssigen Flüssigkeit stellte dieses Salz nach dem Trocknen ein hellgelbes Pulver dar; dasselbe enthält Krystallwasser und zeigte folgende Zusammensetzung:

I. 0,2164 verloren bei 100° 0,0120 Wasser = 5,54% Wasser.

II. 0,1443 verloren bei 100° 0,0076 Wasser = 5,26% Wasser.

III. 0,1564 verloren bei 100° 0,0088 Wasser = 5,32% Wasser.

Gefunden:

I.	II.	III.
5,54	5,26	5,52.

Berechnet für:

$(C^{21}H^{21}NO^5HCl)^2PtCl^4 + H^2O = 1{,}54$

„ „ „ $+ 2H^2O = 3{,}05$

„ „ „ $+ 3H^2O = 4{,}50$

„ „ „ $+ 4H^2O = 5{,}83.$

Ich glaube den gefundenen Wassergehalt mit der Formel $(C^{21}H^{21}NO^5HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O$ vereinbaren zu dürfen, da kein krystallisirtes Salz vorliegt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

I. 0,2044 der bei 100° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen bis zum constanten Gewicht:
0,0351 Pt = 17,17% Pt.

II. 0,1566 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0270 Pt = 17,24% Pt.

III. 0,2164 der bei 100° getrockneten Substanz gaben: 0,0775 H^2O = 3,97% H und 0,3467 CO^2 = 43,69% C.

IV. 0,1367 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,2198 CO^2 = 43,85% C. und 0,0490 H^2O = 0,0504 H^2O = 4,09% H.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C	—	—	43,69	43,85
H	—	—	3,97	4,09
Pt	17,17	17,24	—	—

Berechnet:
$(C^{21}H^{21}NO^5HCl)^2PtCl^4$
C 44,07
H 3,84
Pt 17,00 (Pt 194,5) 17,21 (Pt 197,4).

Salzsaures β Homochelidonin.

Wie schon bemerkt, ist das Alkaloid in Säuren sehr leicht löslich.

In Salzsäure-haltigem Wasser gelöst und stark eingedampft schieden sich im Exsiccator käsige, weisse Massen aus, dieselben wurden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit etwas Aether nachgewaschen.

Das lufttrockne Salz verlor bei 100° Wasser:

I. 0,2384 Substanz verlor 0,0104 Wasser = 4,36%.

II. 0,2280 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0795 AgCl = 0,02022 HCl = 8,86% HCl. Auf lufttrockne Substanz berechnet 8,48% HCl.

III. 0,1426 des lufttrocknen Salzes mit 1/10 Normal-Silberlösung und chromsaurem Kali als Indicator titrirt gebrauchen 3,4 ccm 1/10 Normal-Silberlösung = 0,1241 HCl = 8,70,

IV. Das hierdurch gewonnene Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt gab 0,0482 Ag . Cl = 0,0122 HCl = 8,53% H . Cl.

Das Salz kann auch gewonnen werden durch Ueberschichten der alkoholischen Lösung desselben mit Aether; es scheidet sich dasselbe in sehr zarten Nadeln ab.

V. 0,3405 des auf diese Weise gewonnenen lufttrocknen Salzes gebrauchten 8 ccm 1/10 Normal-Silberlösung (chromsaures Kali als Indicator) = 8,57% HCl.

VI. 0,2318 des lufttrocknen Salzes gebrauchten 5,45 ccm 1/10 Normal-Silberlösung = 8,58% HCl.

	Gefunden:				
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
H^2O . 4,36	—	—	—	—	—
HCl	8,48	8,70	8,53	8,57	8,58.

Berechnet:

$C^{21}H^{21}NO^5HCl + H^2O$.

$H^2O = 4,27$

$HCl = 8,65$.

Gefunden: auf bei 100° getrocknete Substanz berechnet:

	II.	Berechnet:
HCl	8,86	$C^{21}H^{21}NO^5HCl = 9,04\%$ HCl.

Methoxyl-Bestimmung.

Um zu erfahren, ob dieses Alkaloid als ein Methyl-Aether aufzufassen sein dürfte, wurden 0,2118 Substanz nach der von Zeisel[1]) beschriebenen Methode mit starkem Jodwasserstoff erhitzt, um so eine eventuelle Abspaltung von Jodmethyl zu bewirken. Schon eine viertel Stunde von Beginn des Siedens des Jodwasserstoffes an gerechnet begann sich die alkoholische Silbernitratlösung in der ersten der beiden vorgelegten Drechsel'schen Waschflaschen stark zu trüben, und wurde im weiteren Verlauf der Bestimmung eine ziemlich beträchtliche Menge eines weissen, krystallisirten Körpers (der Doppelverbindung des Jodsilbers mit dem salpetersauren Silber) in beiden Vorlagen erzeugt. Nach der von Zeisel beschriebenen Methode wurde das Jodsilber abgeschieden und zur Wägung gebracht.

Es lieferten 0,2118 der angewandten Substanz 0,2697 Jodsilber; auf Methoxyl in Procenten berechnet 16,76% Methoxyl:

Berechnet auf

$C^{19}H^{15}(O.CH^3)^2NO^3$.

0,2118 Substanz mussten 0,2712 Jodsilber liefern; auf Meth-

1) Monatsberichte für Chemie 1885. S. 989.

oxyl in Procenten berechnet 16,86% Methoxyl. Es dürfte also dieses Alkaloid als ein Dimethyläther der Verbindung $C^{19}H^{17}NO^5$ anzusprechen sein.

β Homochelodonin Goldchlorid.

Dieses Salz ist nicht krystallisirt zu erhalten. Beim Versetzen der wässrigen Salzsäure-haltigen Auflösung desselben, mit Goldchlorid im Ueberschuss wurde es als rothgelbes Pulver erhalten. Es löst sich zwar in heissem Alkohol, scheidet sich aber hieraus nur in dunkelroth gefärbten Krusten ab. Bei 100° getrocknet verliert es nur Spuren Wasser, ungefähr 0,5—0,7%.

I. 0,5917 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1462 Gold = 27,75% Au.

II. 0,2394 der bei 100° getrockneten Substanz gaben:
0,3156 Kohlensäure = 35,95% C. und
0,0751 Wasser = 3,48% H.

Gefunden:	
C	35,95
H	3,48
Au	27,75.

Berechnet für: $C^{21}H^{21}NO^5HClAuCl^3$.	
C	35,65
H	3,1
Au	27,83.

Seiner elementaren Zusammensetzung nach, ist dieses Alkaloid ein Isomeres des von O. Hesse[1]) dargestellten und untersuchten Papaveramins. Herr O. Hesse hatte die grosse Freundlichkeit eine geringe Menge dieses Körpers, welche ihm von seinen Untersuchungen übrig geblieben, Herrn Prof. Dr. E. Schmidt zu überlassen, welcher mir dieselbe zur Verfügung stellte. Nach den Reactionen, dem Schmelzpunkt, der Krystallisationsfähigkeit seiner Salze ist das Al-

1) Wörterbuch der Chem. IV. 1199. Untersuchung noch nicht publicirt.

kaloid III nich identisch mit dem Papaveramin; ein anderes, dem Alkaloid III vielleicht nahe stehendes Alkaloid könnte das Pseudo-Papaverin $C^{21}H^{21}NO^4$ sein, welches sich durch den Mindergehalt von 1 Sauerstoff von dem ersten unterscheidet, jedoch fehlt hierüber jeder Anhalt. Auch mit dem Papaverin $C^{20}H^{21}NO^4$ dürfte es insofern nicht verwandt sein, als dieses Alkaloid 4 Methoxyl-Gruppen aufzuweisen hat, während in dem oben beschriebenen Alkaloid deren nur zwei vorhanden sind; andernfalls würde es sich von dem Papaverin durch einen Mehrgehalt einer CO-Gruppe unterscheiden.

Das Chelidonin ist schliesslich um eine CH^2-Gruppe ärmer, enthält jedoch kein Methoxyl, während dem Alkaloid III zwei Methoxyl-Gruppen zukommen.

Auch die physiologischen Eigenschaften dieses Alkaloids hatte Herr Prof. Dr. Hans Meyer die Güte zu untersuchen, und theilt darüber mit:

Das Alkaloid III, theils als salzsaures, theils als schwefelsaures Salz verwandt, ruft mit unwesentlichen Abweichungen die nämlichen Erscheinungen wie das Chelidonin hervor: Hirnnarkose, Pulsverlangsamung, Lähmung der sensiblen peripheren Endapparate.

Alkaloid II α-Homochelidonin.

Die als Alkaloid II bezeichnete Substanz bestand aus einer dunkelbraunen, harten harzigen Masse, welche beim Erwärmen weich wurde, und dann einen nicht unangenehmen, aromatischen Geruch zeigte. Es standen mir hiervon vorerst nur 10 g zu Gebote, und versuchte ich, da die Substanz durchaus nicht den Eindruck einer reinen Base machte, dieselbe zunächst zu reinigen. Als Lösungsmittel wandte ich Salzsäure-haltigen verdünnten Alkohol an. Nach wiederholtem Extrahieren mit dieser Flüssigkeit bei Wasserbadtemperatur blieb eine gelbweisse, krystallinische Masse zurück, welche auf einem Filter gesammelt wurde; die Lösung, welche von dunkelrothbrauner Farbe war, dampfte ich zur Vertreibung des Alkohols ein, filtrirte dieselbe, da sich harzartige Massen ausgeschieden hatten, und

versetzte sie mit Ammoniak. Es wurde hierdurch ein grau gefärbter Niederschlag A erzeugt; das ammoniacalische Filtrat war von braungelber Farbe. Letzteres wurde behufs Isolirung von etwa noch gelösten Alkaloiden mit Chloroform ausgeschüttelt, das von der Flüssigkeit getrennte Chloroform im Wasserbade der Destillation unterworfen. Die hierbei zurückbleibende bräunliche harzartige Masse wurde durch Essigäther in Lösung gebracht und hierdurch noch eine beträchtliche Menge des Alkaloid III erhalten. Der oben erhaltene Niederschlag A wurde nach wiederholtem Auswaschen zur Trockne gebracht.

Ein geeignetes Lösungsmittel hierfür schien Aether zu sein, durch welchen eine gelbe Lösung erhalten wurde, in welcher dunkelbraune, leichte Flocken schwammen. Um mich zu überzeugen, ob noch vielleicht Chelidonin in dem Niederschlag enthalten sei, löste ich vorerst die gesammte Menge desselben in Chloroform-haltigen Alkohol, da sich aus diesem Lösungsmittel das Chelidonin in seiner charakterischen Form besonders gut ausscheidet. Es resultirte hierbei jedoch nur eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus der sich nach dem Verdunsten ein weicher, harzartiger Bodensatz, zugleich mit einem compacten Körper abschied.

Eine Krystallform zu erkennen war jedoch unmöglich. Nach Verdunstung des Alcohols versuchte ich jetzt eine Lösung in Aether; es ergab sich aber, dass die so erhaltene Masse in Aether sehr wenig löslich war, während die durch Ammoniak gefällte (voluminöse) Base durch denselben sehr leicht in Lösung ging. Der Aether wurde deshalb abdestillirt, der Destillationsrückstand in Salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol gelöst, der Aklohol verdampft und nach dem Filtriren die Base durch Ammoniak von Neuem gefällt. Der gut ausgewaschene, getrocknete Niederschlag wurde sodann in viel Aether gelöst und die gelbe Lösung von den darin befindlichen braunen Flocken durch Filtration getrennt. Die so erhaltene Flüssigkeit zeigte im auffallenden Lichte blaue Fluorescenz, was auf die Anwesenheit von Chelerythrin schliessen liess. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung schieden sich zwar nur wenige, aber ziemlich grosse, harte Krystalle von gelber

Farbe ab; dieselben wurden von der Flüssigkeit getrennt, und letztere weiter dem Verdunsten überlassen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 182°, also bedeutend höher als beim Chelidonin und dem Alkaloid III. Aus der Mutterlauge schieden sich weiter keine Krystalle aus; der Rest der Flüssigkeit trocknete zu einer braunen, harzigen Masse ein. Der in Salzsäurehaltigem Alkohol nicht lösliche Theil des Alkaloids wurde in viel kochendem, etwas salzsäurehaltigem Wasser gelöst, und diese Flüssigkeit in eine gleiche Menge Ammoniak-haltigen Wassers hineinfiltrirt. Es wurde ein verhältnissmässig weisser Niederschlag erhalten, der nach einigem Stehen krystallinisch zu werden schien. Der gesammelte, gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde in chloroformhaltigem Alkohol gelöst; es schieden sich hierin nur Krystalle ab, welche unzweifelhaft Chelidonin waren.

Das Rohalkaloid enthielt hiernach neben grossen Mengen von Harz, Farbstoff und Flüssigkeit, grössere Mengen Chelidonin etwas Chelerythrin und vielleicht 6 Procent Alkaloid II.

Da mir inzwischen eine grössere Menge des Rohalkaloids zugegangen, versuchte ich dasselbe nach den bei obigem Versuch gesammelten Erfahrungen zu reinigen. Eine geringe Menge der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure gekocht gab nämlich eine ziemlich klare Lösung auf der eine weiche harzartige Masse schwamm. Ich brachte daher die gesammte Menge des Rohalkaloids durch wiederholtes Erwärmen mit Schwefelsäure-haltigem Wasser im Dampfbade in Lösung, wobei schliesslich eine, nach dem Erkalten poröse, graue Masse zurückblieb. Die vereinigten zuvor filtrirten Flüssigkeiten wurden jetzt mit Ammoniak versetzt, und der entstandene, voluminöse, schmutzig gefärbte Niederschlag von der braunen alkalischen Flüssigkeit abfiltrirt. Letztere wurde behufs Gewinnung weiterer Alkaloidmengen mit Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt, das Chloroform nach der Trennung von der wässrigen Flüssigkeit abdestillirt, und die zurückbleibende, harzartige Masse in Essigäther gelöst. Aus dieser Lösung wurden ebenfalls nicht unbedeutende Mengen des Alka-

loid III erhalten. Den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag digerirte ich mit salzsäurehaltigem Alkohol; es löste sich bis auf eine weissgraue, pulverige Substanz alles auf. Nach dem Erkalten schied sich noch ein anscheinend krystallinisches Pulver aus. Das von Salzsäure haltigem Alkohol nicht Gelöste wurde, wie oben beschrieben behandelt und wurde auch hieraus eine ziemlich grosse Menge Chelidonin erhalten. Die Salzsäure haltige alkoholische Flüssigkeit wurde von dem Alkohol befreit, mit Ammoniak versetzt, und der Niederschlag von der ammonikalischen Flüssigkeit getrennt; letztere wurde ebenfalls mit Chloroform ausgeschüttelt, und wurden hieraus in der üblichen Weise noch weitere Mengen des Alkaloid III gewonnen. Aus Schwefelsäure haltigem Wasser scheint also das Alkaloid III durch Ammoniak nur theilweise gefällt zu werden, und wurde dieses Verhalten durch einen kleinen Versuch mit dem reinen Alkaloid bestätigt. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen vermittelst des Soxhletschen Apparates einige Tage mit Aether extrahirt; es erwies sich aber, dass auch nach längerem Extrahiren ein nicht unbedeutender Theil ungelöst zurückblieb, indem dieser Rückstand ein körniges Gefüge angenommen hatte. Aus dem im Extractionskolben befindlichen Aether hatte sich bereits in der Wärme eine feste, zusammenhängende Substanz abgeschieden, und ist dies Verhalten auf die leichte Löslichkeit der amorphen Base in Aether, aber baldige Abscheidung derselben aus dieser Lösung zurückzuführen. Die Extraction mit Aether wurde daher unterbrochen. Aus der von dem abgeschiedenen Körper getrennten Lösung wurden nach dem freiwilligen Verdunsten nur noch Spuren eines festen Körpers erhalten; die gesammte Lösung trocknete schliesslich zu einem syrupartigen, braun gefärbten Liquidum ein. Für die von dem Aether getrennte feste Masse wurde als geeignetes Lösungsmittel Essigäther ermittelt; die hierdurch erhaltene Lösung lieferte nach dem freiwilligen Verdunsten grosse, derbe Krystalle, während sich gleichzeitig ein braunes Harz abschied. Auch der im Soxhlet'schen Apparat verbliebene Rückstand ergab in Essigäther gelöst neben viel Harz auch Krystalle von derselben Form.

Die vereinigten Krystalle wurden mit etwas Aether digerirt, um das Harz zu beseitigen, und sodann die in Essigäther bewirkte Lösung derselben mit frisch ausgeglühter Thierkohle einige Zeit digerirt. Der freiwilligen Verdunstung unterworfen, lieferte die filtrirte Lösung vollständig farblose, sehr gut ausgebildete, grosse Krystalle.

Auch aus der von den Krystallen getrennten Mutterlauge wurden ebenfalls gut ausgebildete, jedoch schwach gelb gefärbte Krystalle erhalten, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Das so gereinigte Alkaloid ist sehr leicht löslich in Chloroform, weniger leicht wird es von Essigäther und Alcohol, sehr schwer von Aether aufgenommen; von Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure wird die Base ohne Schwierigkeit gelöst. Der Schmelzpunkt wurde bei 182° gefunden. Gegen allgemeine Alkaloid-Reagentien ergab sich folgendes Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Quecksilberchlorid	= weisse Fällung
Phosphowolframsäure	= „ „
Gerbsäure	= weisse Fällung im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich
Kaliumkadmiumjodid	= weisse Fällung
Bismuthjodidjodkalium	= rothgelbe Fällung
Quecksilberjodidjodkalium	= gelblich-weisse Fällung
Phosphomolybdänsäure	= gelbweisse Fällung
Bromwasser	= gelbe Fällung

Concentr. Schwefelsäure löst das Alkaloid ohne Färbung, allmählich bilden sich blassgelbe Streifen.

Concentr. Salpetersäure ruft nur eine Gelbfärbung hervor.

Froehde'sches Reagens veranlasst eine schmutzig braungrüne, dann braungelbe Färbung.

Erdmannsches Reagens sowie Vanadinschwefelsäure } bedingen beide eine röthlichgelbe Farbenerscheinung.

Eisenchlorid ruft keine Färbung hervor.

Ein Gemisch von Eisenchlorid und Ferricyankalium zeigt erst nach längerer Zeit blaugrüne Färbung.

Die Analyse ergab folgende Daten: Bei 100° getrocknet verliert die Substanz kein Wasser.

I. 0,2415 der Substanz gaben 0,6050 Kohlensäure und 0,1303 Wasser = 68,32 % Kohlenstoff und 5,99 % Wasserstoff.

II. 0,1912 der Substanz gaben 0,4918 Kohlensäure und 0,1017 Wasser = 68,73 % Kohlenstoff und 5,91 % Wasserstoff.

III. 0,2035 der Substanz gaben 0,5096 Kohlensäure und 0,1069 Wasser = 68,29 % Kohlenstoff und 5,83 % Wasserstoff.

IV. 0,2114 Substanz gaben nach der Methode von Kjeldahl 0,00826 Stickstoff (5,9 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure Rosolsäure als Indicator) = 3,90 % Stickstoff.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	68,32	68,73	68,29	—
H	5,99	5,91	5,83	—
N	—	—	—	3,90

Berechnet:

$C^{21}H^{21}NO^5$

C = 68,66 %
H = 5,72 %
N = 3,81 %

Die hier gefundenen Werthe dürften mit der Formel $C^{21}H^{21}NO^5$ wohl vereinbar sein, um so mehr, als auch die Analyse des Gold- und Platin-Salzes und die Methoxyl-Bestimmung die entsprechenden Werte lieferte.

α Homochelidonin Platinchlorid.

Um die Moleculargrösse dieser Base zu bestimmen, wählte ich das Platin- und Goldsalz. Das Platin-Salz wird durch Fällen der salzsauren Lösung des Alcaloids mit Platinchlorid als gelber Niederschlag erhalten. Es gelang nicht, diesen Körper zur Krystallisation zu bringen. Die Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Analysen-Werthen:

I. 0,3745 der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° 0,0175 Wasser = 4,51 % Wasser.

II. 0,3167 verloren im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,143 Wasser = 4,51 % Wasser.

Gefunden:

	I.	II.
H_2O	4,51	4,51

Berechnet:

$(C^{21}H^{21}NO^5HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O$

$H_2O = 4,50.$

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten:

I. 0,3358 Substanz gaben nach dem Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0567 Pt = 17,09 % Pt.

II. 0,3024 der im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gab 0,0567 Pt = 17,08 % Pt.

III. 0,1523 Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,2439 Kohlensäure und 0,0542 Wasser = 43,67 % Kohlenstoff und 3,95 % Wasserstoff.

IV. 0,1758 Substanz gaben unter den gleichen Bedingungen 0,2817 Kohlensäure und 0,0646 Wasser = 43,70 % Kohlenstoff und 4,08 % Wasserstoff.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	—	—	43,67	43,70
H	—	—	3,95	4,08
Pt	17,081	17,09	—	—

Berechnet für:

$(C^{21}H^{21}NO^5HCl)^2PtCl^4$.

C = 44,07

H = 3,84

Pt = 17,00 1 Pt 194,5) [17,21 Pt = 197,4]

Das Platin-Salz wurde zuerst in der Weise dargestellt, dass die in salzsäurehaltigem Alcohol bewirkte Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und der so entstandene Niederschlag durch Erhitzen auf dem Wasserbade wieder zu lösen und vielleicht zur Krystallisation zu bringen versucht wurde. Der Niederschlag ging auch nach einiger Zeit in Lösung, schied sich aber nicht in Krystallen aus. Wie zwei von diesem Material ausgeführte Platinbestimmungen aber erwiesen, musste das Alcaloid durch diese Behandlung eine Veränderung erfahren haben. Die gefundenen Werthe für den Platingehalt lagen bedeutend zu hoch; auch glaubte ich beim Trocknen der Substanz bei 100° Geruch nach Salzsäure zu bemerken. Ob der hierbei zu hoch gefundene Platingehalt einem Austreten von Methylgruppen oder einer Verminderung des Chlorgehalts zuzuschreiben ist, konnte ich aus Mangel an Material leider nicht eruiren; jedenfalls ist dies Alcaloid ein Körper, der sehr vorsichtig behandelt sein will.

α Homochelidonin-Goldchlorid.

Zur Bestimmung der Moleculargrösse ist dieses Salz besonders geeignet, da es leicht in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten ist und daher eine grössere Gewähr für die Gleichmässigkeit seiner Zuaammensetzung bietet. Durch Zusatz von Goldchlorid im Ueberschuss zu der in salzsäurehaltigem Wasser bewirkten Auflösung der Base wird direct ein schön satt gelber Niederschlag erhalten. Aus der durch Alcohol bewirkten Lösung resultirte dasselbe nach freiwilligem Verdunsten in schön gelbroth gefärbten, glänzenden Nadeln. Die Analyse desselben führte zu folgenden Daten:

I. 0,2027 des bei 100° getrockneten nicht krystallisirten Salzes gaben beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0566 Gold = 27,92 % Au.

Das amorphe Salz hatte beim Trocknen bei 100° nur Spuren von Wasser verloren.

II. 0,1645 der krystallirten Verbindung gaben 0,0456 Gold nach mehrmaligem Glühen = 27,77 % Au.

III. 0,1733 gaben beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0481 Gold = 27,75 % Au.

IV. 0,1819 des Salzes lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,2387 Kohlensäure und 0,0562 Wasser = 35,78 % Kohlenstoff und 3,43 % Wasserstoff.

V. 0,1288 gaben unter gleichen Bedingungen 0,1683 Kohlensäure und 0,0364 Wasser = 35,64 % Kohlenstoff und 3,14 % Wasserstoff.

Bei den Gold-, als auch bei den Platinbestimmungen entwichen bei mässigem Erhitzen zuerst Salzsäure-Dämpfe; bei etwas stärkerem Erhitzen konnte ein deutlicher Geruch von Methylamin wahrgenommen werden.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Au	27,92	27,77	27,75		
C	—	—	—	35,78	35,64
H	—	—	—	3,43	3,14

Berechnet für

$C^{21}H^{21}NO^5HClAuCl^3$

C = 35,65
H = 3,1
Au = 27,83.

Methoxylbestimmung.

Auch dieses Alcaloid ist als ein Methyläther aufzufassen, denn beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure wird Jodmethyl gebildet. Zur quantitativen Bestimmung des Methoxyls wurden nach der schon oben erwähnten Zeisel'schen Methode 0,1521 des Alcaloids mit Jodwasserstoff erhitzt und lieferten dieselben 0,1997 Jodsilber, was einem Gehalt von 17,26 % Methoxyl entspricht.

Berechnet für

$C^{19}H^{15}(OCH^3)^2NO^3$

Ag. J. = 0,1944; oder Methoxyl in Procenten 16,86.

Auch dieses Alcaloid würde also als ein Dimethyläther der Verbindung $C^{19}H^{17}NO^5$ anzusprechen sein.

Salzsaures α-Homochelidonin.

Das salzsaure Salz konnte ich wegen seiner leichten Löslichkeit aus Wasser nicht krystallisirt erhalten. Es wurde in der Weise dargestellt, dass die in salzsäurehaltigem Alcohol bewirkte Lösung desselben mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann noch mit Aether überschichtet wurde. Es wurde hierdurch eine weisse flockige Ausscheidung erzielt, die nach dem Absaugen und Trocknen eine seidenglänzende Masse darstellte. Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1640 der lufttrocknen Substanz gaben nach dem Trocknen bei 100° 0,0129 Wasser = 7,86 % Wasser.

II. 0,1708 der lufttrocknen Substanz gebrauchten 3,9 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (Kaliumchromat als Indicator) = 0,014235 = 8,33 % HCl.

Berechnet auf:

$C^{21}H^{21}NO^5HCl+2H^2O$.

H_2O = 8,19

HCl = 8,3

Nach den gefundenen Analysenwerthen dürfte auch diesem Alcaloid die Formel $C^{21}H^{21}NO^5$ zuzuschreiben sein, nur möchte ich dasselbe zum Unterschied vom Alcaloid III mit α-Homochelidonin bezeichnen.

Die physiologischen Wirkungen konnten genauer noch nicht untersucht werden, nach einigen vorläufigen Versuchen des Herrn Professor Dr. Hans Meyer kommt ihm ebenfalls eine ähnliche, morphiumartige Wirkung wie dem Alcaloid III zu. Die Formen des Alkaloid II gehören dem rhombischen System an; a : b : c ist gleich 0,2642 : 1 : 0,6441; beobachtete Formen [100] 010] [110] [011] [012]; aus den Winkeln 110 : 010 = 75° 12′ und 012 : 010 = 72° 9′ wurde obiges Axenverhältniss berechnet:

	gemessen:	berechnet:
011 : 110	= 82°2′	82° 7,5′
110 : 012	= 85°34,5′	85° 29,5′
0$\bar{1}$0 : $\bar{1}\bar{1}$0	= 75°17,5′	75° 12′
010 : $\bar{1}$10	= 75 12	„ „
100 : 110	= 15°34′	14° 48′
100 : 1$\bar{1}$0	= 14°11′	„ „
$\bar{1}$10 : $\bar{1}\bar{1}$0	= 29°42′	29° 36′
011 : 010	= 57°12	57 13

Die Maxima der Auslöschungen liegen auf 100 und 010 symmetrisch den rhombischen Anforderungen entsprechend in den Prismen und Domusflächen parallel und senkrecht zu den Kanten derselben.

Alkaloid V.

Das mit dieser Bezeichnung versehene Untersuchungsobject bestand aus einem gelblich-weissen, grobkörnigen Pulver mit der Angabe des Schmelzpunktes 195°. Die Reindarstellung des darin hauptsächlich enthaltenen Alkaloids war mit verhältnissmässig grossen Schwierigkeiten verknüpft, besonders da die Krystallisationsfähigkeit keine grosse zu sein schien, oder doch von ganz besonderen Bedingungen abhängig war. In Essigäther löste sich die Substanz mässig leicht; beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung ergaben sich neben kleinen, glänzenden Krystallen der Hauptmenge nach warzenförmige Ausscheidungen von derselben Form wie die aus den Mutterlaugen des Alkaloids III gewonnenen. Die glänzenden Krystalle erwiesen sich als Alkaloid III. Da letzteres in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich ist, das Alkaloid V aber von demselben Lösungsmittel selbst beim Erwärmen nur schwer aufgenommen wird und nach dem Erkalten der Lösung ein sich leicht abscheidendes Salz liefert, wurde die gesammte Menge der Alkaloide in möglichst wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten und mehrtägigem Verdunstenlassen dieser Lösung resultirten nicht unbeträchtliche Mengen eines salzsauren Salzes. Letzteres wurde von der Mutterlauge getrennt, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und durch Kochen mit Wasser in Lös-

ung gebracht. Die in Ammoniak-haltiges Wasser hineinfiltrirte Lösung lieferte einen voluminösen Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallinisch zu werden schien. Auch die von dem salzsauren Salz abfiltrirte Mutterlauge wurde mit Ammoniak behandelt und der so erhaltene Niederschlag durch Filtration von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennt. Das ammoniakalische Filtrat wurde zur Gewinnung des Alkaloids III wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt, und der Destillation im Wasserbade unterworfen. Die Lösung des schwach gelb gefärbten harzartigen Destillationsrückstandes in Essigäther lieferte nach dem freiwilligen Verdunsten nicht unbeträchtliche Mengen des Alkaloids III.

Der durch Behandeln der salzsäurehaltigen Mutterlauge mit Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen in chloroformhaltigem Alkohol gelöst und schieden sich nach dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösung nur die warzenförmigen Conglomerate des Alkaloids V aus, die von kleinen Krystallen durchsetzt zu sein schienen. Der Niederschlag, welcher durch Zersetzung des salzsauren Salzes vermittelst Ammoniak resultirte, wurde ebenfalls in Chloroform-haltigem Alkohol gelöst; doch auch in dieser Lösung wurden nach dem freiwilligen Verdunsten ebenfalls nur warzige Abscheidungen wahrgenommen welche von kleinen Krystallen durchsetzt waren. Der Schmelzpunkt der letzteren konnte nicht bestimmt werden, da sie fest in dem in kugligen Warzen anwachsenden Körper eingebettet waren. Ein Versuch zeigte, dass sich das Alkaloid in verdünnter Schwefelsäure selbst beim Erwärmen schwer löste, und aus dieser Lösung nach dem Erkalten in zusammenhängenden Krusten als schwefelsaures Salz gewonnen werden konnte. Da alle übrigen Chelidonin-Alkaloide in Schwefelsäure leicht löslich sind, versuchte ich das Alkaloid V durch Ueberführung in das schwefelsaure Salz von den anscheinend noch beigemengten anderen Alkaloiden, speciell dem Chelidonin, welches nach obiger Reinigungsmethode noch darin vorhanden sein konnte, da es ein schwer lösliches salzsaures Salz liefert, zu trennen. Die gesammte Menge des Alkaloids wurde zu diesem Zweck

durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht; es schied sich aus der filtrirten Lösung nach dem Erkalten das schwefelsaure Salz in dichten Krusten aus. Letztere wurden von der Mutterlauge getrennt, mit Schwefelsäure-haltigem Wasser ausgewaschen, und in einer genügenden Menge Wasser durch Erhitzen gelöst. Die durch Ammoniak aus dieser Lösung abgeschiedene Base zeigte sich noch schwach gelb gefärbt. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde dieselbe in Chloroform gelöst, dem etwas Aether zugesetzt war.

Nach dem freiwilligen Verdunsten der Lösung wurde neben den schon bekannten warzenförmigen Ausscheidungen ebenfalls noch ein krystallisirter Körper, jedoch in etwas grösseren Individuen erhalten, so dass der Schmelzpunkt desselben bestimmt werden konnte. Sowohl der Schmelzpunkt der Krystalle als auch der des warzenförmigen Körpers lag bei 205°, so dass angenommen werden musste, dass trotz der Verschiedenheit der beiden Abscheidungen beide Körper identisch seien. Ich suchte jetzt ein geeignetes Lösungsmittel für dieselben zu finden, um diesen Körper in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten; die Lösung in reinem Chloroform, von welchem es ziemlich leicht aufgenommen wird, liefert nach dem freiwilligen Verdunsten ein schneeweisses, feines Pulver, welches ebenfalls bei 205° schmolz. Verschiedene andere Lösungsmittel, wie Alkohol, Aether, Essigäther, erwiesen sich als ungeeignet, da von diesen das Alkaloid schwer gelöst wird. Aus einem Gemisch von viel Chloroform mit wenig Essigäther gelang es mir endlich, diesen Körper in anscheinend einheitlicher Krystallform zu erhalten. Wird zuviel Essigäther angewandt, so gelangt das Alkaloid in den schon oft erwähnten Warzen zur Abscheidung. Die erhaltenen Krystalle waren noch von schwach gelber Farbe und wurden durch Umkrystallisiren aus oben erwähntem Lösungsmittel in gewünschter Reinheit erhalten. Auch der Schmelzpunkt dieser völlig farblosen Krystalle wurde bei sehr allmählichem Erhitzen bei 205° gefunden.

Das Alkaloid enthält kein Krystallwasser. In salzsäurehaltiger Lösung zeigte es gegen allgemeine Alkaloidreagentien folgendes Verhalten:

Lösung 1 : 100.

Quecksilberchlorid	= weisse Fällung.
Phosphowolframsäure	= „ „
Gerbsäure	= weisse Fällung, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.
Kaliumkadmiumjodid	= weisse Fällung.
Wismuthjodidjodkalium	= rothgelbe Fällung.
Quecksilberjodidjodkalium	= gelblich-weisse Fällung.
Phosphomolybdänsäure	= „ „ „
Bromwasser	= gelbe Fällung.
Eisenchlorid	= ruft keine Fällung hervor.

Ein Gemisch aus Ferricyankalium und Eisenchloridlösung wird erst nach längerer Zeit grün gefärbt.

Kaliumchromat ruft eine gelbe Fällung hervor.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Alkaloid mit schön blau-violetter Farbe; nach einiger Zeit schmutzig violett, später vom Rande her grün werdend. Wendet man einen Krystall des Alkaloids an, so färbt sich derselbe zuerst ebenfalls gelb, bald darauf erscheint er aber fast schwarz gefärbt, während die Schwefelsäure von violetten Streifen durchzogen wird.

Salpetersäure von 30 % wird gelb gefärbt.

Frochde'sches Reagens löst das Alkaloid vorübergehend mit violetter, dann grüner Farbe, doch geht diese sofort in eine schön tiefblaue Farbe über, welche nach einiger Zeit einer schön grünen, lange Zeit andauernden Färbung Platz macht.

Erdmann'sches Reagens wird vorübergehend grün und violet gefärbt, sodann kornblumenblau, schmutzigblau und später schön grün.

Vanadinschwefelsäure ruft vorübergehend violette, grüne, blaugrüne Farbenerscheinungen hervor; die ganze Flüssigkeit wird aber bald intensiv blau gefärbt, und diese Farbe geht erst nach längerer Zeit in grün über.

Der durch Kaliumchromat erzeugte Niederschlag ruft ebenfalls vorübergehend grüne und violette Färbung hervor, die sofort einer prachtvollen blauen Farbe weicht, welche längere Zeit anhält, und schliesslich schmutzig violet, schmutzig grün und braun wird.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werthe:

I. 0,1566 Substanz gaben nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,0756 Wasser und 0,3895 Kohlensäure = 67,79% Kohlenstoff und 5,36% Wasserstoff.

II. 0,1872 Substanz ergaben in gleicher Weise behandelt 0,0892 Wasser und 0,4653 Kohlensäure = 67,78% Kohlenstoff und 5,28% Wasserstoff.

III. 0,1923 Substanz lieferten 0,0912 Wasser und 0,4812 Kohlensäure = 68,24% Kohlenstoff und 5,26% Wasserstoff.

IV. 0,1765 Substanz gaben nach der Methode von Kjeldahl 0,00707 Stickstoff, ($5{,}05^1/_{10}$ Normal Salzsäure, Rosolsäure als Indicator) = 4,00% Stickstoff.

V. 0,1301 Substanz gaben 0,3272 CO^2 und 0,0607 H^2O = 68,61% C. und 5,18% H.

VI. 0,1929 Substanz gaben 0,4844 CO^2 und 0,0919 H^2O = 68,48% C und 5,29% H.

VII. 0,1673 Substanz lieferten 0,404 $1CO^2$ und 0,0732 H^2O = 68,75 % C und 5,07% H.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	V.	VII.
C	67,79	67,78	68,24	—	68,61	68,48	68,75
H	5,36	5,28	5,26	—	5,18	5,29	5,07
N	—	—	—	4,00	—	—	—

Berechnet für:

$C^{20}H^{19}NO^5$

C = 67,98

H = 5,38

N = 3,96

Es scheint nach diesen Werthen die Base eine anhydritartige Verbindung des Chelidonin zu sein.

Alcaloid V. salzsaures Salz.

Es wird dieses Salz gewonnen durch Auflösung der reinen Base in kochendem, Salzsäure-haltigem Wasser. und allmähliges Erkaltenlassen derselben.

Es scheint das Salz hierbei in zwei Formen zur Abscheidung zu kommen, denn es wurden neben derben, anscheinend, viereckigen Krystallen noch feine, zu Büscheln gruppirte Nadeln erhalten, doch letztere in sehr geringer Menge, so dass ich von einer Untersuchung derselben abstehen musste. Beim Umkrystallisiren derselben aus heissem Wasser wurden nur Krystalle einheitlicher Form erhalten. Vielleicht ist diese Eigenthümlichkeit auf die Bildung eines basischen oder wasserhaltigen Salzes zurückzuführen, denn das in derben Krystallen sich abscheidende Salz besitzt kein Krystallwasser. Beim Trennen dieser Krystalle von der Mutterlauge nahm ich wahr, dass die filtrirte Flüssigkeit sich stark trübte und mag dieses Verhalten der Eigenart des Alcaloids, übersättigte Lösung zu bilden, zuzuschreiben sein. Es wurden von diesem Salz nur zwei Chlor-Bestimmungen ausgeführt, und auch die hierbei gefundenen Werthe scheinen mit der Formel $C^{20}H^{19}NO^5$ nicht in Widerspruch zu stehen. Das fein zerriebene Salz verliert beim Trocknen bei 100° nur Spuren von Feuchtigkeit.

I. 0,2767 grm der bei 100° getrockneten Substanz gaben: 0,1005 Chlorsilber, was einem Procentgehalt von 9,23 HCl entspricht.

II. 0,1526 grm Substanz lieferten in gleicher Weise 0,0554 Chlorsilber, einem Gehalt von 9,17 % HCl entsprechend.

Gefunden.	
I.	II.
HCl 9,23	9,17

Berechnet für:
$C^{20}H^{15}NO^5HCl$
HC = 9,37 %

Alcaloid V Platinchlorid.

Gewonnen wurde diese Verbindung durch Auflösen der freien Base in Salzsäure-haltigem Wasser und Versetzen mit Platinchlorid im Ueberschuss. Nach langsamem Er-

kalten auf dem Wasserbade wurde der schön gelbe Niederschlag gesammelt, und mit einer stark verdünnten Platinchlorid-Lösung ausgewaschen. Das so erhaltene Salz verliert nach dem Trocknen bei 100° an Gewicht:

I. 0,3520 grm der Substanz verloren nach dem Trocknen bei 100° 0,0214 Wasser = 6,07 % Wasser.
II. 0,1872 grm verloren 0,0108 Wasser = 5,76 % Wasser.
III. 0,2043 grm verloren 0,0120 Wasser = 5,87 % Wasser.

Gefunden:

	I.	II.	III.
H^2O	6,07	5,76	5,87

Berechnet für:

$C^{20}H^{19}NO^5HCl)^2PtCl^4 + CH^2O$

$H^2O = 4,61\,\%$.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu folgenden Werthen:

I. 0,3306 g gaben beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0577 Platin = 17,45 % Platin.
II. 0,2780 g gaben 0,0481 Platin = 17,30 % Platin.
III. 0,1764 g gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,2779 Kohlensäure und 0,0630 Wasser = 42,90 % Kohlenstoff und 3,96 % Wasserstoff.
IV. 0,1524 des b 100° getrockneten Salzes gaben in gleicher Weise behandelt 0,2395 CO^2 und 0,0569 H^2O = 42,85 % C und 4,14 % H.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	—	—	42,96	42,85
H	—	—	3,96	4,14
Pt	—	17,45	17,30	—

Berechnet für:

$(C^{20}H^{19}NO^5HCl)^2PtCl^4$

C = 43,03
H = 3,58
Pt = 17,43 (Pt 194,5) 17,65 % Pt. (Pt 197,4).

Nach der Methode von Zeisel konnten in diesem Alcaloid keine Methylgruppen nachgewiesen werden.

Die Krystalle des Alcaloid V sind monokline Combinationen von [110] [001 010 111]: die Winkelverhältnisse sind dieser Symmetrie entsprechend, doch schwierig festzulegen, weil die Flächen 110 und 010 vielfach geknickt sind. Auf 010 liegt die Auslöschung 12—13° nach oben hinten geneigt.

Der Vergleich dieses Alkaloids mit anderen Papaveraceenbasen ergab, dass dasselbe mit dem von O. Hesse[1] aus dem Opium isolirten Protopin und somit auch mit dem von Eykmann[2] aus der Macleya cordata gewonnenen Macleyin zu identificiren ist. Sowohl der Schmelzpunkt, das Verhalten des Alkaloids gegen Lösungsmittel, die Löslichkeitsverhältnisse seiner Salze, die Alkaloidreaktionen, als auch die durch die Elementaranalyse gewonnenen Daten sprechen hierfür und ist anzunehmen, dass dieses schon in einigen Papaveraceen gefundene Alkaloid vielleicht von allgemeiner Bedeutung für diese Pflanzenfamilie ist. Auch das aus der Stylophoron-Wurzel gewonnene, gegen 200° schmelzende Alkaloid scheint in naher Beziehung zu dieser Base zu stehen. Da es bei der bis jetzt üblichen Darstellungsweise der Chelidonium-Alkaloide nicht gefunden wurde, ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass dasselbe noch in verschiedenen Gattungen der Papaveraceen vorkommen dürfte.

Den analytischen Daten nach dürfte diesem Alkaloid die Formel $C^{20}H^{19}NO^5$ zuzusprechen sein.

Auffallend ist es allerdings, dass der für die reine Base ermittelte Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden wurde, was besonders bei den Analysen V, VI und VII der Fall ist, während die für den Wasserstoff gefundenen Werthe zu niedrig ausfielen.

Leider ist es mir aus Mangel an Material nicht möglich, den Grund hierfür zu eruiren.

---

1. Annal. für Chem. u. Pharmac. Supplementband VIII.
2. Tokio Daigaku X.

Herr Apotheker G. Koenig, welcher sich mit dieser Frage beschäftigt, wird in kürzester Zeit hierüber berichten.

Zur besseren Uebersicht folgt hier eine Zusammenstellung der drei neuen Chelidonium-Alkaloide in Bezug auf die Formeln, Schmelzpunkt etc.

	Alcaloid II. α Homochelidonin.	**Alcaloid III.** β Homochelidonin.	**Alcaloid V.** Protopin.
Schmelzpunkt .	182°	155°	205°
Formel	$C^{19}H^{15}(OCH^3)^2NO^3$	$C^{19}H^{15}(OCH^3)^2NO^3$	$C^{20}H^{19}NO^5$
	Löslichkeits-Verhältnisse der reinen Base		
Aether	schwer löslich	schwer löslich	fast unlöslich
Essigäther . .	mässig leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
Alcohol . . .	mässig leicht löslich	mässig leicht löslich	schwer löslich
Chloroform . .	leicht löslich, die Lösung reagirt *sehr* schwach alcalisch.	leicht löslich, *stark* alcalische Reaction	mässig leicht löslich; alcalische Reaction
	Löslichkeits-Verhältnisse der Base in Säuren		
Essigsäure . .	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
Salzsäure . . .	leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
Salpetersäure .	schwer löslich	leicht löslich	schwer löslich
Schwefelsäure .	leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich
	Alcaloid-Reactionen		
Schwefelsäure .	ohne Färbung gelöst	sofort schön violet	*blauviolet*, schmutzig violet, *grün*
Salpetersäure .	gelb	gelb	gelb
Erdmann'sches Reagens . .	röthlich gelb	gelblich, rasch in *schön violet* übergehend, sehr best. blau violet, schmutzig violet	grün, vorübergehend violet *kornblumenblau* schmutzig blau *schön grün*

	Alcaloid II. α Homochelidonin	Alcaloid III. β Homochelidonin	Alcaloid V. Protopin
Schmelzpunkt .	182°	155°	205°
Formel	$C^{19}H^{15}(OCH^3)^2NO^3$	$C^{19}H^{15}(OCH^3)^2NO^3$	$C^{20}H^{19}NO^5$
Froede's Reagens	schmutzig braungrün, gelbbraun	gelb, violet, grün } vorübergehend; *blau* vom Rande her die ganze Masse durchziehend, sehr best. blaugrün, *intensiv moosgrün* sehr bestdg.	violet, grün } vorübergehend; *tief blau* schön grün
Vanadin-Schwefelsäure . .	röthlich gelb	gelb, violet, schmutzig grün, blau violet } schnell; intensiv blau, lange Zeit blaugrün schön grün	violet, grün, blaugrün } schnell; intensivblau längere Zeit
		Ammoniak	
	wird gefällt	wird nicht gefällt	zum kleinen Theil nicht gefällt.

Im Anschluss an das Verhalten dieser Alkaloide möchte ich einen Weg zur Darstellung derselben in Vorschlag bringen:

Das getrocknete und gepulverte Rohmaterial wird wiederholt mit Essigsäure-haltigem Alkohol extrahirt. Nach der Filtration dieser Auszüge wird nach Zusatz von Wasser der Alkohol abdestillirt, und dass hierbei eventuell ausgeschiedene Harz durch Filtration gesondert. Hierauf wird die Lösung mit Ammoniak versetzt und das die Basen enthaltende Liquidum mit Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Das von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennte Chloroform wird der Destillation im Wasserbade

unterworfen und der hierbei verbleibende Rückstand in möglichst wenig Salzsäure-haltigem Alkohol zu lösen gesucht. Nach dem vollständigen Erkalten wird die alkoholische Flüssigkeit von den nicht gelösten, respective auskrystallisirten salzsauren Salzen des Protopins und Chelidonins abfiltrirt. Die alkoholische Flüssigkeit wird nach Zusatz von Wasser vom Alkohol durch Destillation befreit, mit Salzsäure-haltigem Wasser noch stark verdünnt, und nach dem Filtriren mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. In Lösung bleibt hierbei das β Homochelidonin, welches aus der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Ausschüttteln mit Chloroform gewonnen werden kann. Im Niederschlag ist neben α Homochelidonin das Chelerythrin enthalten, und wird letzteres durch längeres Digeriren mit Aether gewonnen. — Nach den vorausgeschickten Eigenschaften der Chelidonium-Alkaloide dürfte dieses Verfahren ein nicht ungeeignetes sein.

Die Zusammenstellung der Resultate dieser Arbeit ergiebt ausser den auf Seite 16 und 17, 49 und 50 angegebenen Daten Folgendes:

Das in der Wurzel von Stylophoron diphyllum der Hauptmenge nach vorkommende Alkaloid ist Chelidonin, für welche Base ich in Uebereinstimmung mit A. Henschke die Formel $C^{20}H^{19}NO^5+H^2O$ anzunehmen mich berechtigt glaube. Ausser dieser Base sind in der Stylophoronw. noch zwei weitere enthalten:

1. Ein mit dem Chelerythrin resp. Sanguinarin identischer, 2. Ein dem von O. Hesse und Eykmann analysirten Protopin anscheinend sehr nahe stehender Körper.

In der Wurzel von Chelidonium majus sind ausser den schon oben benannten Alkaloiden, dem Chelerythrin und Chelidonin, noch drei weitere Basen vorhanden:

1. Das α Homochelidonin Alkaloid II.

2. Das β Homochelidonin Alkaloid III, welche beide als Dimethylaether aufzufassen sind, und denen die gemeinsame Formel $C^{19}H^{15}(OCH^3)^2NO^3$ zukommen dürfte.

3. eine mit dem Protopin identische Base von der Formel $C^{20}H^{19}NO^5$, welche keine Methoxylgruppen enthält.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Ernst Schmidt im Pharm. Chem. Institute der Universität Marburg ausgeführt. Während des Verlaufs derselben hatte ich mich des lebhaftesten Interesses und der gütigen Unterstützung meines hochverehrten Lehrers zu erfreuen und sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Marburg, Juli 1889.

Gebauer-Schwetschke'sche Buchdruckerei in Halle a. S.